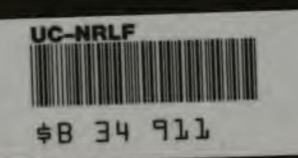
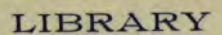

UC-NRLF
$B 34 911





ÜBER DIE GESCHWINDIGKEIT DER ELEKTROLYTISCHEN ZERSETZUNG VON OXALSÄURE BEI GEGENWART VON SCHWEFELSÄURE.

EIN BEITRAG ZUM STUDIUM DER ELEKTROLYTISCHEN REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT BEI EINEM SEKUNDÄREN PROZESSE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

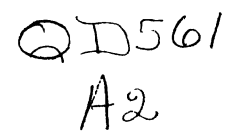
TEODOR ÅKERBERG

AUS FALUN (SCHWEDEN).

LEIPZIG

DRUCK VON METZGER & WITTIG

1902.



Die vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1900/1901 im elektrochemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Prof. Dr. **Richard Lorenz,**

spreche ich hiermit für die Anregung und vielfache Unterstützung, die er mir im Verlaufe dieser Arbeit zu teil werden liefs, meinen aufrichtigsten Dank aus.

An dieser Stelle sei es mir gleichzeitig gestattet, Herrn

Prof. Dr. **W. A. Kahlbaum**

für die Mühe, die er auf die Durchsicht dieser Arbeit verwandte, und für die mir dabei erteilten Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Basel, Januar 1902.

MEINEM LIEBEN VATER

IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

Einleitung.

Es sind schon früher verschiedene Untersuchungen auf dem Gebiete der elektrochemischen Reaktionsgeschwindigkeit vorgenommen worden. GOLDSCHMIDT[1] und HABER[2] haben die Geschwindigkeit der Einwirkung von Wasserstoff und Sauerstoff auf Nichtelektrolyten untersucht, ebenso haben SCHRADER[3] und SAND[4] die Abscheidung von Wasserstoff und Kupfer bei der Elektrolyse von Kupfersulfat genau studiert. Weiter hat SIEGRIST[5] im hiesigen Laboratorium eine Arbeit ausgeführt, die die Abscheidung von Kupfer aus einer Mischung von bestleitender Schwefelsäure und Kupfersulfat zum Gegenstand hatte. Dabei hat er gefunden, dafs der Verlauf nach der allgemeinen Formel

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^n$$

stattfindet. Ist die Lösung konzentriert, so wird n gleich Null und es wird das FARADAY'sche Gesetz erreicht, indem die Konstante k allmählich in die Konstante des FARADAY'schen Gesetzes k' übergeht, also:

$$\frac{dx}{dt} = k'.$$

---

[1] GOLDSCHMIDT, Die Reaktionsgeschwindigkeit bei elektrolytischen Reduktionen, *Zeitschr. Elektrochem.* 7, 263.

[2] HABER, Über die elektr. Reduktion von Nichtelektrolyten, *Zeitschr. phys. Chem.* 32, 193.

[3] ANTON SCHRADER, Über die Elektrolyse von Gemischen, *Zeitschr. Elektrochem.* 3, 489.

[4] H. J. S. SAND, Über die Konzentration an den Elektroden in einer Lösung mit besonderer Berücksichtigung der Wasserstoffentwickelung durch Elektrolyse einer Mischung von Kupfersulfat und Schwefelsäure, *Zeitschr. phys. Chem.* 35, 641.

[5] JOS. SIEGRIST, Über die Geschwindigkeit der elektrolytischen Abscheidung von Kupfer bei Gegenwart von Schwefelsäure, *Z. anorg. Chem.* **26**, 273.

Beginnt durch Verdünnung von Kupfersulfat sich Wasserstoff auszuscheiden, so nimmt n alle möglichen Werte zwischen o und l an, bis bei einer gewissen Verdünnung die Reaktion in ihrem ganzen Verlaufe monomolekular[1] wird und sich also durch folgende Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

ausdrücken läſst.

Was die Beschaffenheit der Konstante betrifft, so hat er gefunden, daſs die absolute Gröſse derselben in hohem Maſse durch die Geschwindigkeit des Rührers beeinfluſst wird.

---

[1] Die Begriffe „mono-, bi- u. s. w. molekulare Reaktion" kommen in der chemischen Dynamik vor. Die Definitionen lassen sich nach Nernst, Theoretische Chemie, Kapitel V, Chemische Kinetik, folgendermaſsen geben.

Die Hypothese von Guldberg und Waage, wonach der totale Fortschritt einer in einem homologen System verlaufenden Reaktion gegeben ist durch die Differenz der beiden Geschwindigkeiten, mit welchen der Umsatz im Sinne der Reaktionsgleichung von links nach rechts und umgekehrt sich vollzieht, enthält das Grundgesetz der chemischen Kinetik.

Findet also eine homogene Reaktion nach dem einfachen Schema:

$$A_1 + A_2 = A_1' + A_2'$$

statt, und c_1 und c_2, c_1' und c_2' die Konzentration der vier reagierenden Molekülgattungen A_1, A_2, A_1', A_2', bedeutet ferner dc die Abnahme welche c_1, in dem Zeitmoment dt erfährt, wo dann natürlich diejenige von c_2 ebenso groſs ist, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke

$$\frac{dc_1}{dt} = k\,c_1\,c_2 - k'\,c_1'\,c_2',$$

worin k und k' die Geschwindigkeitskoëffizienten der beiden entgegengesetzten Reaktionen bedeuten; beteiligt sich ein Stoff mit n-Molekülen anstatt mit einem so tritt natürlich c^n anstatt c in die Gleichung ein.

Es sei nun zur Zeit $t = 0^0$ die Konzentration der vier Substanzen a_1, a_2, a_1', a_2' und es habe sich zur Zeit die Menge $x\,g$-Molekel der Substanz a_1 und demgemäſs auch a_2 umgesetzt, dann wird obige Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a_1 - x)(a_2 - x) - k'(a_1' + x)(a_2' + x).$$

Ist nur eine Molekülgattung vorhanden, wird die Reaktion nach dem Vorgange von van't Hoff monomolekular (unimolekular) genannt, ihr Verlauf erfolgt also stets der Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x).$$

Analog werden Reaktionen, durch deren Fortschritt die Konzentration von n-Molekulargattungen geändert wird als n-Molekulare bezeichnet.

Weiter ist k von der Stromstärke abhängig nach einer Funktion, die sich sehr einer linearen nähert. Auch ändert sich k ungefähr proportinell mit dem Steigen der Temperatur zwischen 20—40° C.

Die SIEGRIST'schen Versuche lassen sich durch folgende Kurve darstellen. Das x bedeutet die ausgefällten Mengen Kupfer; sie sind als Funktionen der Zeit t aufgezeichnet. Die Linie mn ist FARADAY's Gesetz und kl ist der monomolekulare Teil der Kurve.

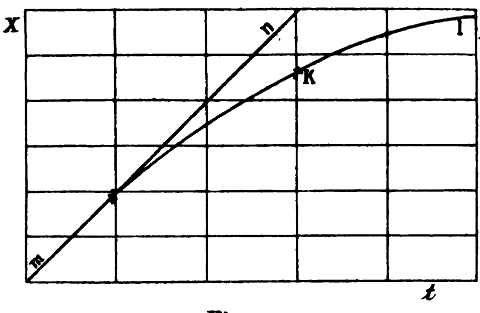


Fig. 1.

Nachdem auf diese Weise durch SIEGRIST die Thatsache festgestellt war, dafs bei der Elektrolyse von Mischungen von H_2SO_4 und $CuSO_4$ mit konstanter Stromstärke (bei gleichzeitiger kräftiger Bewegung des Elektrolyten) ein allmählicher Übergang der in der Zeiteinheit ausgefällten Menge Kupfer in das Schema einer gewöhnlichen monomolekularen Reaktion stattfindet, lag es nahe, zu untersuchen, ob dieser Kurvenverlauf eine spezielle Eigentümlichkeit der sauren Kupferlösung ist, oder ob er im allgemeinen auch bei anderen Elektrolyten unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen stattfinde.

Herr Professor LORENZ stellte mir daher die Aufgabe, die Erscheinung der elektrolytischen Reaktionsgeschwindigkeit an der Zerlegung von sauren Oxalsäurelösungen zu studieren. Die Oxalsäure wurde hierzu aus dem besonderen Grunde gewählt, weil hier eine sekundäre Reaktion zu erwarten war. Bei der Elektrolyse von Mischungen von H_2SO_4 und $CuSO_4$ wird sowohl der Wasserstoff als das gleichzeitig sich abscheidende Kupfer primär durch Entladung von $H^{\cdot}$- und $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen gebildet. Es ist bei dieser Reaktion zwar auch eine sekundäre Bildung von Kupfer an der Elektrode nach der Gleichung $CuSO_4 + H_2 = H_2SO_4 + Cu$ nicht völlig ausgeschlossen, jedoch ist dieselbe jedenfalls sehr gering und vielleicht

gar nicht vorhanden; insbesondere sprechen die Ergebnisse der Untersuchungen von Siegrist dafür, dafs unter den eingehaltenen Bedingungen diese Reaktion kaum eine Rolle spielt.

Ganz andere Verhältnisse waren bei der Elektrolyse von Mischungen von Oxalsäure und Schwefelsäure zu erwarten. Hier konnte neben der primären Entladung der OH'-Ionen oder SO_4''-Ionen auch eine primäre Entladung von $<{COO'' \atop COO}$-Ionen erwartet werden. Jedoch mufste notwendigerweise neben dieser Reaktion unter dem katalytischen Einflusse der Elektrode auch die sekundäre Oxydation der Oxalsäure nach der Gleichung

$$<{COOH \atop COOH} + O = 2CO_2 + H_2O$$

hervortreten. Es war daher wichtig zu untersuchen, ob event. beide Arten der Bildung von CO_2 (primär und sekundär) neben einander bestehen und vielleicht in gewünschter beliebiger Weise sich ablösen oder ergänzen könnten, oder ob eine der beiden Reaktionen überwiege. Es sei hier im voraus bemerkt, dafs die Entladung der $<{COO'' \atop COO}$-Ionen bei den Versuchsbedingungen, welche in der folgenden Arbeit eingehalten sind, so gut wie gar nicht in Betracht kommt, da die Oxydation der Oxalsäure fast lediglich dem sekundären Prozesse zuzuschreiben ist.

Die Fragen, die in der vorliegenden Arbeit beantwortet werden, sind folgende:

1. Wie soll man die elektrolytische Zerlegung von Oxalsäure in einer Lösung von bestleitender Schwefelsäure nach den Gesetzen der chemischen Dynamik erklären?
2. Wie wird diese Reaktion von verschiedenen Bedingungen, namentlich durch Konzentration, Stromdichte und Temperatur beeinflufst?

I. Die Arbeitsmethode.

a) Der Apparat.

Der elektrolytische Trog bestand aus einem dünnwandigen Glasgefäfs, so dafs die Versuchsflüssigkeit rasch die konstante Temperatur des Thermostaten annehmen mufste. Das Volumen des Troges war

ca. 400 ccm. Als Anode wurde bei den Vorversuchen ein blankes Platinblech von 50 × 60 mm verwendet und dieses nachher bei den eigentlichen Untersuchungen durch ein mit einer LUMMER-KURLBAUM'schen Lösung platiniertes Platinblech ersetzt. Als Kathode wurde ein blankes Platinblech von 50 × 25 mm zu einem Cylinder von ungefähr 7 mm Diameter zusammengerollt. Die Kathode war dann noch in einen offenen Glascylinder von ca. 17 mm Durchmesser hineingesteckt, wie aus der Zeichnung (Fig. 2) ersehen werden kann. Diese Einrichtung hat den Zweck, zu vermeiden, daſs der entwickelte Wasserstoff auf den bei der Anode abgeschiedenen Sauerstoff einwirkt. Daſs eine Einwirkung des abgeschiedenen Wasserstoffs auf die Versuchsflüssigkeit nicht stattfindet, wurde durch folgenden Versuch festgestellt. Die Anode wurde durch ein Thondiafragma von der Oxalsäure getrennt, so daſs keine Oxydation stattfinden konnte. Zur Titration von 25 ccm der Oxalsäurelösung aus dem Kathodenraume wurden 45.1 ccm Chamäleonlösung verbraucht. Nach zweistündiger Elektrolyse mit 1 Amp. wurden wiederum 25 ccm titriert, wobei wieder 45.1 ccm Chamäleonlösung verbraucht wurde.

Die Elektroden waren mit ihren Stielen durch kleine Hartgummiklötzchen geführt, welche auf den Rand des Gefäſses festgeklemmt waren. Das Gefäſs war auf eine Zinkplatte in dem Thermostaten montiert. Neben dem Gefäſse befanden sich auf dieser Platte zwei mit Quecksilber gefüllte, unten zugeschlossene Glasröhrchen, die dazu dienten, die Leitungsdrähte mit den Elektroden, deren Stiele darin eintauchten, zu verbinden.

In der Mitte des Gefäſses war ein WITT'scher Rührer angebracht, dessen unterer kugelförmiger Teil einen Diameter von 25 mm hatte. Dieser Rührer wurde durch einen gut laufenden Motor (von der elektrotechnischen Werkstätte in Darmstadt) mittels einer seidenen Schnur angetrieben. Bei den Versuchen war es wichtig, mit konstanter Umdrehungsgeschwindigkeit zu arbeiten, weil die Zersetzung von der Durchmischung der Flüssigkeit in hohem Maſse abhängig ist, wie die Arbeiten von SAND und SIEGRIST in Bezug auf $CuSO_4$ gezeigt haben. Deswegen wurde bei allen Versuchen eine konstante Tourenzahl von etwa 1000 Touren pro Minute eingehalten.

Der Thermostat bestand aus einem mit Wasser gefüllten, emaillierten Kessel, dessen Temperatur mit einem Toluolregulator eingestellt werden konnte. Um die Temperatur gleichmäſsig halten

zu können, ist hier auch ein Rührwerk verwendet, das durch einen einfacheren Motor in Bewegung gesetzt werden konnte. Als Heizflamme ist bei 35° C., bei welcher Temperatur die Versuche im allgemeinen ausgeführt sind, ein Bunsenbrenner, dessen oberer Teil abgeschraubt war, benutzt. Bei höheren und niedrigeren Tempera-

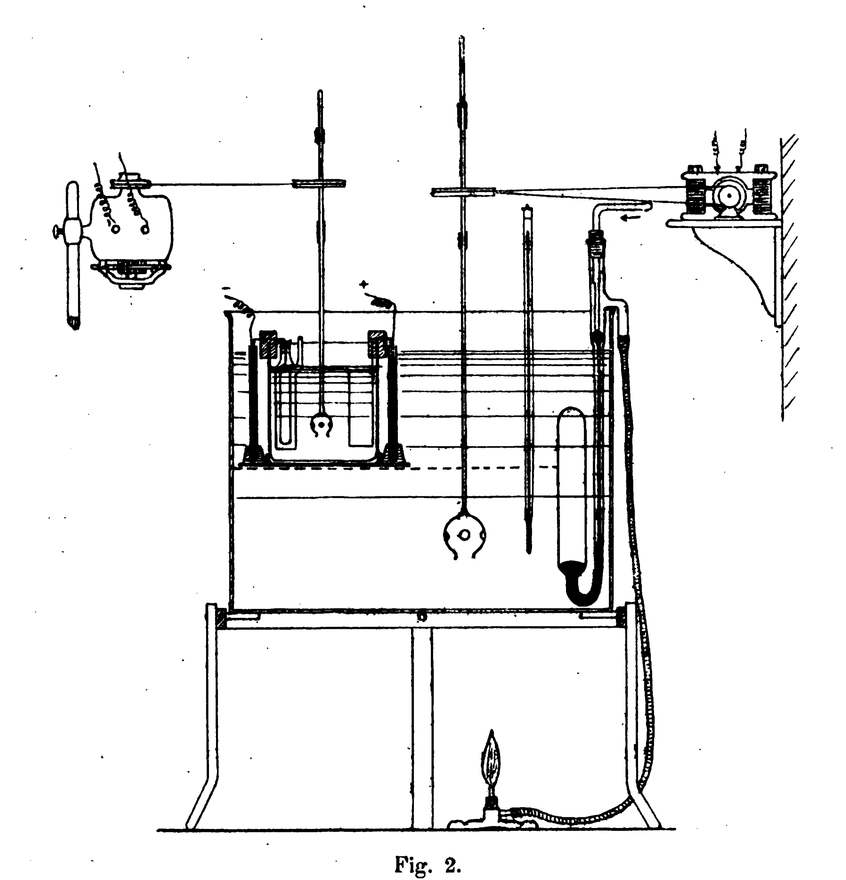


Fig. 2.

turen wurde eine andere Einrichtung getroffen, die später an den betreffenden Stellen beschrieben werden wird. Die Temperatur wurde mit einem in $^1/_{10}$ Graden eingeteilten Thermometer beobachtet.

In dem Hauptstrome, den eine Akkumulatorenbatterie von 24 Volt lieferte, wurden erstens 2 Reostaten von 10 Ohm Widerstand samt einem Kurbelreostat eingeschaltet, mit welchem die Stromstärke genau reguliert werden konnte.

Die Ablesung der Stromstärke geschah an einem genauen Milli-

voltmeter, das über einen Widerstand von $^1/_{10}$ bezw. $^1/_5$ Ohm im Hauptstromkreise geschaltet war, so dafs die Skala von 100 Teilen einem bezw. zwei Ampère entsprach und auf 0.01 bezw. 0.02 Amp. genau abgelesen werden konnte.

Dieses so konstruierte Ampèremeter wurde mit einem Kupfervoltameter geprüft; dabei wurde gefunden, dafs den Ablesungen ein Fehler von 0.2 % anhaftet. Von dem Ampèremeter wurde der Strom zum elektrolytischen Troge geleitet und ging von da zu den Akkumulatoren zurück.

Der Apparat wird durch Fig. 2 wiedergegeben.

b) Ausführung der Versuche.

Zuerst wurde eine maximale Schwefelsäure bereitet, indem in ein mit Wasser gefülltes, 10 Liter fassendes Gefäfs chemisch reine konz. H_2SO_4 von 1.84 spez. Gew. vorsichtig hineingegossen wurde, bis die Mischung das spezifische Gewicht von 1.225 bei 15° C. angenommen hatte.

In dieser Schwefelsäure wurde reine Oxalsäure zu verschiedenen Konzentrationen aufgelöst. Der Gehalt an Oxalsäure wurde mit einer ungefähr $^1/_{10}$ norm.-Kaliumpermanganatlösung geprüft, deren Titer mit Eisendraht (Blumendraht) bestimmt war. Die Berechnung der Titer ist so angenommen, als ob der Eisendraht 100.2 % Eisen enthielte.

Die Versuche sind anfangs so ausgeführt, dafs der Trog mit 300 ccm der Lösung gefüllt wurde. Nach einer gewissen Zeit, z. B. 15 Minuten, wurde eine Probe entnommen und mit Chamäleonlösung titriert. Dann wurde das Gefäfs entleert, wieder mit 300 ccm der Anfangskonzentration gefüllt und die Elektrolyse dieses Mal 30 Minuten fortgesetzt u. s. w. Diese Methode ist vielleicht am genauesten, hat aber den Übelstand, dafs sehr viel Flüssigkeit verbraucht wird und dafs die Elektrolyse verhältnismäfsig zu lange Zeit dauern mufs.

Wenn man z. B. die zunehmende Zersetzung einer während zwei Stunden geführten Elektrolyse von 15 zu 15 Minuten untersuchen wollte, würde die Gesamtzeit nach obiger Methode 9 Stunden betragen.

Um die Versuche schneller machen zu können, wurde bei den späteren Untersuchungen eine Lösung von ganz gleicher Konzentration, wie die entnommene Probe, bereitet und der Versuchs-

flüssigkeit wieder zugefügt, bevor der Versuch weitergeführt wurde. Es wurde berechnet, wie viele ccm Schwefelsäure x zu q ccm der ursprünglichen Lösung zugefügt werden mufste, um die gewünschte Konzentration zu erhalten. Das x ergiebt sich aus folgender Formel:

$$x = q \cdot \frac{a-b}{b}.$$

Dabei bedeutet a die von q ccm der ursprünglichen, und b die von q ccm der elektrolysierten Lösung verbrauchte Menge Kaliumpermanganat.

Dieses Verfahren bringt wiederum gewisse Versuchsfehler mit sich. Sie erweisen sich aber als ziemlich unbedeutend. Zwei Versuche, die nach den beiden besprochenen Methoden parallel ausgeführt wurden, indem mit der gleichen Anfangskonzentration, der gleichen Stromstärke und während gleich langer Versuchsdauer von 3 Stunden gearbeitet wurde, zeigten eine sehr kleine Differenz in der Endkonzentration, indem 25 ccm der Lösung im ersten Falle 3.55 ccm, im zweiten Falle 3.50 ccm Permanganat reduzierten. Diese Differenz ist so klein, dafs sie fast mit den Titrationsfehlern zusammenfällt.

c) Berechnung der Versuche.

In den Tabellen bedeutet

a die Anzahl ursprünglich im Gefäfs vorhandener Mole,

x die Anzahl der zersetzten und

$a-x$ die nach der Zeit t (in Minuten ausgedrückt) vorhandenen Mole.

Die Konzentration der mit Permanganat titrierten Oxalsäurelösung wurde berechnet, indem für das Molekulargewicht des zur Titerstellung verwendeten Eisens 56, für das Molekulargewicht der Oxalsäure 126 angenommen wurde. a und $a-x$ wurden jeweilen so bestimmt, dafs aliquote Teile der Lösung titriert wurden; x erhielt man dann jeweils durch eine einfache Subtraktion.

Wie die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechnet werden, wird später beschrieben.

II. Die speziellen Versuche.

a) Die Vorversuche.

Zuerst wurden verschiedene Elektrolysen mit blanken Platinelektroden ausgeführt. Die Resultate der Versuche finden sich in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

Temperatur 35° C.

Konz. der H_2SO_4 in %	Konz. der $<^{COOH}_{COOH}$	Amp. auf 30 ccm einseitiger Anodenfläche	Zeitdauer d. Elektrolyse in Stunden	Aliquote Teile der Oxalsäure verbrauchten bei der Titration ccm $KMnO_4$	
				vor der Elektrolyse	nach der Elektrolyse
30	0.1 n. ca.	3	1	45.30	45.20
30	0.1 n. ca.	1	1/2	45.30	45.30
30	0.1 n. ca.	1	1	45.30	45.20
30	0.1 n. ca.	1	2	45.30	45.20
30	0.1 n. ca.	0.3	4	45.30	44.92
30	0.2 n. ca.	0.5	1	21.47	21.33
10	0.1 n. ca.	1	1	49.20	49.00
10	0.5 n. ca.	1	1	40.60	40.05
10	0.5 n. ca.	0.2	1	40.60	39.70
5	0.5 n. ca.	0.7	1	45.10	41.40
2.5	0.5 n. ca.	0.7	1	43.55	39.80

Aus diesen Zahlen geht hervor, dafs man mit blanken Elektroden nur eine minimale Zersetzung hervorrufen kann und dafs diese Zersetzung durch Änderung der Stromdichte und Konzentration der Schwefelsäure und Oxalsäure nicht in beträchtlichem Mafse verändert wird. Dieser Umstand macht es unmöglich, in der obigen Weise eine passende Versuchsreihe anzustellen, an der man den Gesamtverlauf studieren könnte, weil die in einer Stunde zersetzten Mengen so aufserordentlich klein sind, dafs sie noch innerhalb der Gröfse der Versuchsfehler fallen. Um diesen Übelstand zu vermeiden, wurde versucht, die zersetzten Mengen durch Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zu vergröfsern und zwar wurde zu diesem Zwecke die Anode platiniert. Ein erster roher Versuch zeigte auch, dafs sich ungleich mehr Oxalsäure zersetzt hatte. Es liegt nun allerdings die Möglichkeit vor, dafs diese Art der Zersetzung nicht mit der an blanken Elektroden beobachteten identisch ist.

An den blanken Elektroden kann man nicht ohne weiteres unterscheiden, ob die geringe Reaktion der Oxydation der Oxalsäure primärer oder sekundärer Natur ist. Daraus jedoch, dafs an den platinierten Elektroden die Reaktion in so aufserordentlicher Weise gesteigert wird, folgt, dafs dieser Verlauf derselben sekundärer Natur ist. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dafs dabei die

primäre Reaktion mitläuft. Die primäre Zersetzung beträgt aber jedenfalls nicht mehr als an den blanken Elektroden behandelt wurde, ist also nach der obigen Tabelle nur eine minimale.

b) Ermittelung der Reaktionsordnung.

Die Reaktion kann also in der Hauptsache als eine sekundäre Reaktion aufgefafst werden, welche sich durch folgendes Schema ausdrücken lassen würde:

$$<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + O = 2CO_2 + H_2O.$$

Da der Sauerstoff nach dem FARADAY'schen Gesetz entwickelt wird, also bei konstant bleibender Stromstärke stets in gleicher Menge wirksam ist, so lag der Gedanke nahe, dafs man es hier mit einer monomolekularen Reaktion zu thun hätte, weil nur die Menge der Oxalsäure geändert wird. Nach den Gesetzen der chemischen Dynamik ist die Geschwindigkeit der monomolekularen Reaktion in jedem Momente porportional der Konzentration des sich veränderten Stoffes und läfst sich ausdrücken durch die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \text{Konz. oder } \frac{dx}{dt} = k\,(a - x).$$

Folgt die Zersetzung wirklich diesem Reaktionsschema, so mufs k für alle Werte von a und x konstant sein. Durch Integration der Gleichung erhält man für k

$$\text{(I)} \qquad k = \frac{1}{t}\int\frac{dx}{(a - x)} = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a - x}$$

Wie die Tabellen zeigen, hat sich auch das k als nahezu konstant erwiesen, wenigstens hat man keinen Gang der Werte von k nachweisen können, d. h. wenn in einem Koordinatensystem die Werte von k als Ordinate und die Werte von t als Abscisse aufgetragen werden, so lassen sich die entsprechenden Punkte durch eine zur Abscissenaxe parallele Gerade verbinden. (Fig. 3).

Da es nicht ausgeschlossen war, dafs auch andere Gleichungen als die monomolekulare in Betracht kommen könnten, indem Variationen, die vielleicht in den letzten Dezimalen vorkommen, von den Versuchsfehlern verdeckt sein könnten, wurden auch noch andere Reaktionsgleichungen auf ihre Anwendbarkeit auf die Oxalsäurezersetzung einer Prüfung unterzogen.

Zuerst kam die Gleichung von GOLDSCHMIDT in Betracht. GOLDSCHMIDT hatte bei der Beobachtung einer sekundären Reaktion, der Reduktion von einer Nichtelektrolyten durch elektrolytischen Wasserstoff folgende Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit gefunden:

$$\frac{dx}{dt} = k\ (a - x)^{2/3}.$$

Den Exponenten $^2/_3$ führte GOLDSCHMIDT darauf zurück, dafs, da die Reduktion in der Fläche stattfinde, nur die Konzentration in der Fläche in Betracht kommt: diese aber ist gleich der $^2/_3$-Potenz der Raumkonzentration.

Durch Integration der GOLDSCHMIDT'schen Gleichung erhält man:

$$\text{(II)} \qquad k = \frac{1}{t}\int\frac{dx}{(a-x)^{2/3}} = \frac{3}{t}\left(\sqrt[3]{a} - \sqrt[3]{a-k}\right).$$

Versucht man die Werte von k nach dieser Gleichung zu berechnen, um auf die oben beschriebene Weise in ein Koordinatensystem einzutragen, so lassen sich die entsprechenden Punkte nicht mehr durch eine zur Abscissenaxe parallele Gerade verbinden. Die Werte von k sinken mit zunehmendem t.

Der Vollständigkeit halber wurde die bimolekulare Reaktion auch noch berücksichtigt. Denn es wäre möglich, dafs der Sauerstoff nach dem folgenden Schema mit der Oxalsäure reagiert.

$$2 < \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} + O_2 = 2\,H_2O + 4\,CO_2.$$

In diesem Falle müfste die Reaktionsgeschwindigkeit durch folgende Gleichung auszudrücken sein:

$$\frac{dx}{dt} = k\ (a - x)^2.$$

Nach Integration der Gleichung berechnet sich k als

$$\text{(III)} \qquad k = \frac{1}{t}\int\frac{dx}{(a-x)^2} = \frac{x}{t\,(a-x)\,a}.$$

Dafs die Reaktion nicht nach dieser Gleichung verläuft, zeigt sich daraus, dafs die nach Gleichung (III) berechneten Werte von k einen Gang aufweisen.

Diese Verhältnisse lassen sich aus den in der Tabelle II zusammengestellten Versuchen in der graphischen Darstellung in Fig. 3 ersehen.

Die Konstanten k_1, $k_{3/2}$ und k_2 entsprechen den Gleichungen (I), (II) und (III). Sie sind die „lokalen Geschwindigkeitskonstanten"[1] und stellen die Reaktionsgeschwindigkeit in einem Beobachtungsintervall (von 15 Minuten) dar.

Tabelle II.

(Mittel aus 4 Versuchen.)

Stromstärke: 1 Amp. Temp. 35° C. — Anfangskonz. der Lösung 0.1989 n. — a = 0.05968 Mol. in 300 ccm.

t	x	$a - x$	k_1	$k_{3/2}$	k_2
90	0.02649	0.03319	—	—	—
105	0.03112	0.02856	0.0100	0.00314	0.3256
120	0.03573	0.02395	0.0117	0.00348	0.4493
135	0.03946	0.02022	0.0113	0.00318	0.5135
150	0.04231	0.01737	0.0101	0.00280	0.5410
165	0.04500	0.01468	0.0112	0.00270	0.7033
180	0.04712	0.01256	0.0104	0.00250	0.7665
195	0.04880	0.01088	0.0096	0.00216	0.8389
210	0.05035	0.00933	0.0102	0.00222	1.018
225	0.05160	0.00808	0.0096	0.00196	1.103
240	0.05284	0.00684	0.0110	0.00218	1.496

(S. Figur 3, S. 17.)

c) Variation der Anfangskonzentration.

Da man bei gewöhnlicher Temperatur wegen der Schwerlöslichkeit der Oxalsäure in Schwefelsäure keine höhere Konzentration als 0.3 norm. erreichen kann, so sind die Variationen der Anfangskonzentration auf einen ziemlich kleinen Umfang beschränkt. Die Versuche finden sich in den Tabellen II—VI. In der Versuchsreihe III wurde mit einer Anfangskonzentration von 0.0999, in Versuchsreihe VI von 0.2401 gearbeitet.

In Tabelle V ist auch ausgerechnet, wie die Kurve anssehen sollte, wenn das monomolekulare Gesetz die ganze Zeit gelten würde. Es sollte jedoch die theoretisch berechnete, über die ganze Zeit sich erstreckende Kurve in das bisher dazukommende Koordinaten-

[1] Jos. Siegrist, *Z. anorg. Chem.* **26**, 293.

system so eingezeichnet werden können, dafs der letzte Ast der gefundenen Kurve, der ja auch monomolekular läuft, zur Deckung mit der berechneten Kurve gelangt. Daher mufste die theoretische Kurve aus dem monomolekularen Teil der gefundenen Kurve von rückwärts extrapoliert werden, wie dies auch in der Arbeit von

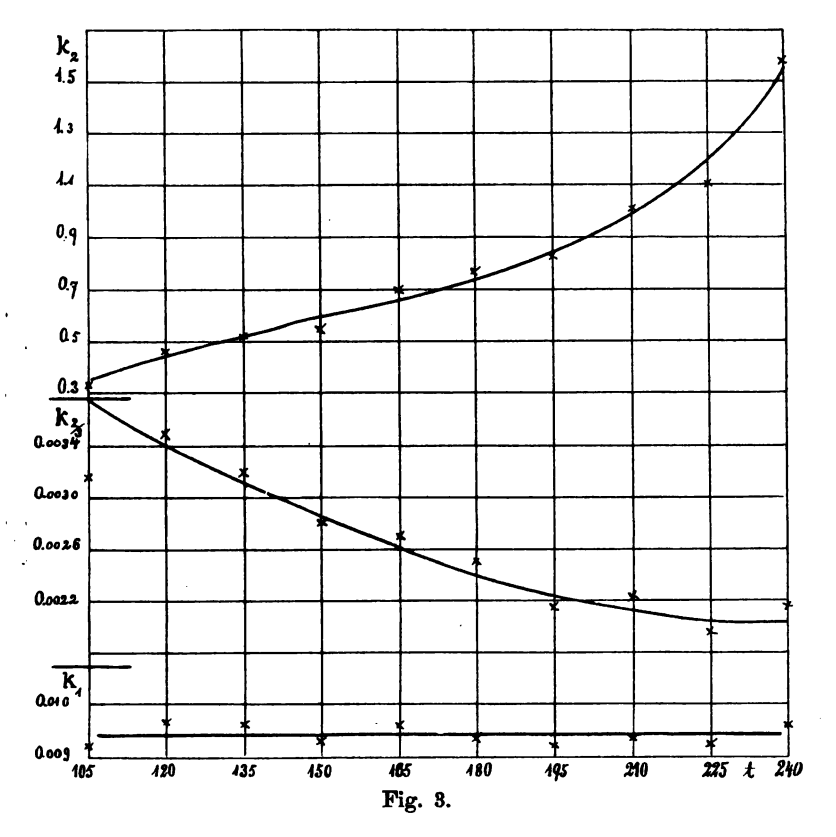


Fig. 3.

Siegrist[1] geschehen ist. Das x_1 und $a-x_1$ ergeben sich durch Extrapolation aus der Formel:

$$\ln(a-x_1) = \ln a - kt.$$

Als das k ist die mittlere Konstante genommen, nämlich 0.0103. Die Berechnung ist in demjenigen Punkte angefangen, wo diese Konstante am besten mit der „Lokalkonstante“ übereinstimmt. In diesem Falle trifft dieser Punkt nach 240 Minuten ein.

[1] Jos. Siegrist, *Z. anorg. Chem.* **26**, 295.

Tabelle III.

(Mittel aus 3 Versuchen.)

Stromstärke: 1 Amp. Temp. 35° C. Anfangskonz. der Lösung 0.1 n. a = 0.02999 Mol. in 300 ccm

t	x	$a - x$	k	
15	0.00431	0.02568	0.0097	
30	0.00781	0.02218	0.0113	
45	0.01121	0.01878	0.0108	
60	0.01403	0 01596	0.0119	
75	0.01664	0.01335	0.0123	
90	0.01888	0.01111	0.0124	
105	0.02077	0.00922	0.0106	Mittel: 0.0113
120	0.02244	0.00755	0.0111	
135	0.02360	0.00639	0.0110	
150	0.02456	0.00543	0.0106	
165	0.02536	0.00463	0.0100	
180	0.02599	0.00400	0.0118	
195	0.02664	0.00335	0.0119	

Tabelle IV.

(Mittel aus 4 Versuchen.)

Stromstärke: 1 Amp. Temp. 35° C. Anfangskonz. der Lösung 0.1395 n. a = 0.04185 Mol. in 300 ccm

t	x	$a - x$	k	
15	0.00492	0.03693	0.0083	
30	0.00921	0.03264	0.0082	
45	0.01349	0.02836	0.0094	
60	0.01826	0.02359	0.0123	
75	0.02213	0.01972	0.0119	
90	0.02520	0.01665	0.0113	
105	0.02779	0.01406	0.0113	
120	0.03022	0.01163	0.0126	
135	0.03199	0.00986	0.0110	Mittel: 0.0116
150	0.03361	0.00824	0.0119	
165	0.03490	0.00695	0.0114	
180	0.03611	0.00574	0.0128	
195	0.03692	0.00493	0.0101	

Tabelle V.

(Mittel aus 4 Versuchen.)

Stromstärke: 1 Amp. Temp. 35° C. | Anfangskonz. der Lösung 0.199 n. | $a = 0.05968$ Mol. in 300 ccm

t	x	$a - x$	x theoretisch nach FARADAY's Gesetz	x_1	$a - x_1$	k
15	0.00440	0.05528	0.00466	—	—	0.0051
30	0.00873	0.05095	0.00932	0.00010	0.05958	0.0054
45	0.01316	0.04652	0.01398	0.00863	0.05105	0.0061
60	0.01724	0.04244	0.01865	0.01594	0.04374	0.0061
75	0.02205	0.03763	0.02331	0.02220	0.03748	0.0080
90	0.02649	0.03319	0.02797	0.02757	0.03211	0.0084
105	0.03112	0.02856	0.03263	0.03216	0.02752	0.0100
120	0.03573	0.02395	0.03729	0.03610	0.02358	0.0117
135	0.03946	0.02022	0.04196	0.03948	0.02020	0.0113
150	0.04231	0.01737	0.04662	0.04237	0.01731	0.0101
165	0.04500	0.01468	0.05128	0.04485	0.01483	0.0112
180	0.04712	0.01256	0.05594	0.04697	0.01271	0.0104
195	0.04880	0.01088	0.06061	0.04879	0.01089	0.0096
210	0.05035	0.00933	0.06526	0.05035	0.00933	0.0102
225	0.05160	0.00808	0.06993	0.05169	0.00799	0.0096
240	0.05284	0.00684	0.07459	0.05283	0.00685	0.0110
255	0.05372	0.00596		0.05383	0.00587	0.0093
285	0.05532	0.00436		0.05537	0.00431	0.0104
315	0.05642	0.00326		0.05652	0.00316	0.0097
345	0.05728	0.00240		0.05736	0.00232	0.0101

Mittel (105–345): 0.0103

Fig. 4.

Die gerade Linie stellt dar, wie die Oxydation verlaufen würde, wenn sie dem FARADAY'schen Gesetze vollständig entsprechen würde, d. h. wenn beim Durchgang von 96540 Coulombs durch den Elektrolyten $^1/_2$ Mol. $<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$ oxydiert würde. In Tabelle V sind die Werte von x nach FARADAY's Gesetz ausgerechnet.

In Fig. 4 ist diese theoretisch berechnete Kurve durch die punktierte Linie angegeben.

Tabelle VI.

(Mittel aus 2 Versuchen.)

Stromstärke: 1 Amp. Temp. 35° C. — Anfangskonz. der Lösung 0.2409 n. — $a = 0.07288$ Mol. in 300 ccm

t	x	$a - x$	1. $a - x$ in ccm $KMnO_4$	2. $a - x$ in ccm $KMnO_4$	Mittel $a - x$ in ccm $KMnO_4$	k	
30	0.00893	0.06395	39.60	39.55	39.57	0.0035	
45	0.01195	0.06093	37.25	36.90	37.07	0.0044	
60	0.01697	0.05591	34.50	34.70	34.60	0.0045	
75	0.02162	0.05126	31.80	31.65	31.72	0.0057	
90	0.02602	0.04686	29.05	28.95	29.00	0.0060	
105	0.03054	0.04234	26.20	26.20	26.20	0.0068	
120	0.03520	0.03768	23.40	23.25	23.32	0.0078	
135	0.03943	0.03345	20.60	20.80	20.70	0.0079	
150	0.04387	0.02901	17.90	18.00	17.95	0.0110	
165	0.04812	0.02476	14.95	15.00	14.97	0.0106	
180	0.05276	0.02012	12.50	12.40	12.45	0.0123	
195	0.05589	0.01699	10.60	10.40	10.50	0.0114	
210	0.05882	0.01406	8.70	8.70	8.70	0.0125	
225	0.06105	0.01183	7.30	7.35	7.32	0.0115	Mittel:
240	0.06307	0.00981	6.10	6.05	6.07	0.0125	0.0114
255	0.06464	0.00824	5.10	5.10	5.10	0.0116	
270	0.06601	0.00687	4.25	4.25	4.25	0.0122	
300	0.06795	0.00493	3.10	3.00	3.05	0.0111	
330	0.06932	0.00356	2.30	2.10	2.20	0.0101	
350	0.07021	0.00267	1.70	1.60	1.65	0.0100	

Um zu zeigen, wie im allgemeinen zwei Versuche mit einander stimmen, sind in Tabelle VI die experimentell gefundenen Werte von $a-x$ (in ccm $KMnO_4$) von beiden Versuchen angegeben.

Die Versuche Tab. III, IV, V und VI werden durch folgende Kurvenzeichnung wiedergegeben. (Fig. 5.)

Es zeigt sich, daſs die Kurven zuerst fast geradlinig gehen, obgleich die Neigung zu der, das FARADAY'sche Gesetz darstellenden Geraden, verschieden ist. Wenn die Lösung eine bestimmte Konzentration erhalten hat, dann wendet sich die Kurve ziemlich deut-

lich vom FARADAY'schen Gesetz ab und das monomolekulare Gesetz beginnt. Als Biegungspunkt ist immer diejenige Konzentration angenommen, wo das k anfängt konstant zu werden. Wie die Versuche Tab. III, IV, V und VI zeigen, sind dafür verhältnismäſsig übereinstimmende Werte gefunden, nämlich die resp. Konzentrationen

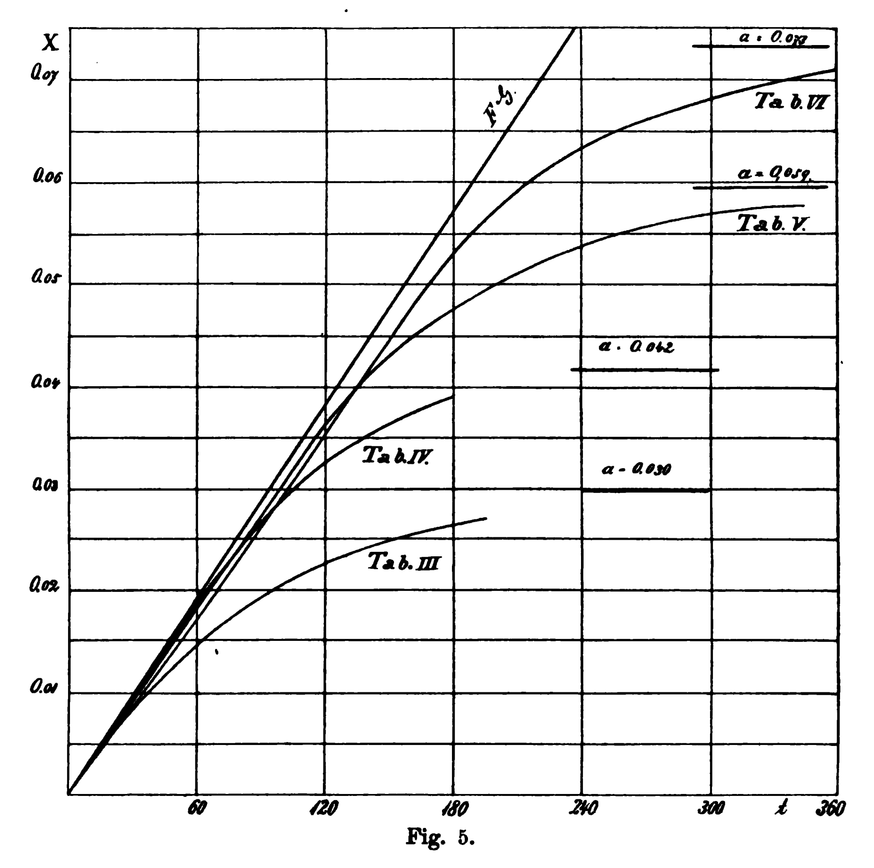


Fig. 5.

0.86, 0.79, 0.95 und 0.95 normal. Eine groſse Genauigkeit ist hierbei natürlich nicht zu erwarten, da die Proben nur alle 15 Minuten genommen sind, und es deswegen möglich sein kann, daſs die Biegungspunkte etwas später oder früher eintreten.

Weil die Winkelabweichungen, die die geradlinigen Teile der Kurven bei verschiedenen Anfangskonzentrationen untereinander machen, sehr klein sind, ist es sehr schwierig eine Gesetzmäſsigkeit aus denselben heraus zu finden. Doch scheint aus den Versuchen hervorzugehen, daſs bei niedriger Anfangskonzentration die Linie

sich dem FARADAY'schen Gesetze mehr nähert als bei gröfseren Anfangskonzentrationen. Hieraus müfste sich allerdings ein eigentümliches Verhalten für den an der Asymptote des FARADAY'schen Gesetzes ansteigende, sog. geradlinigen Ast der Kurve ergeben. Es würde folgende Eigentümlichkeit eintreten müssen: indem bei gröfserer Anfangskonzentration die Abweichung in den ersten Stadien der Elektrolyse von FARADAY's Gesetz gröfser ist, müfste sich dieselbe während des Verlaufes der Elektrolyse allmählich vermindern, indem durch den elektrolytischen Verbrauch an Oxalsäure sich die Konzentration der Elektrolyten vermindert. Da nun bei geringerer Konzentration die Abweichung von FARADAY's Gesetz eine geringere zu sein strebt, so müfste sich der sogenannte geradlinige Ast der Kurve allmählich gegen die das FARADAY'sche Gesetz darstellende Asymptote bei wachsendem Verlaufe der Elektrolyte krümmen. In der That kann man bei Anlegung eines Lineals an die erhaltenen Kurven eine solche Krümmung wahrnehmen.

d) Variation der Stromdichte.

Um den Einflufs der Stromdichte feststellen zu können, wurden die Versuchsreihen, welche bis dahin ausschliefslich bei 1 Amp. ausgeführt waren, nunmehr im Folgenden auch bei 0.5, 1.2 und 2 Amp. gemacht.

Die Versuchsergebnisse finden sich in den Tabellen VII, VIII und IX, sowie in Fig. 6 zusammenstellt.

Tabelle VII.

(Mittel aus 2 Versuchen.)

Stromstärke: 1 Amp. Temp. 35° C. — Anfangskonz. der Lösung 0.1395 n. — a = 0.04185 Mol. in 300 ccm

t	x	$a - x$	k	
30	0.00485	0.03700	0.0041	
60	0.00921	0.03264	0.0042	
90	0.01373	0.02812	0.0050	
120	0.01850	0.02335	0.0062	
150	0.02327	0.01858	0.0075	
180	0.02797	0.01388	0.0097	
210	0.03224	0.00961	0.0123	
240	0.03506	0.00679	0.0116	Mittel:
270	0.03724	0.00461	0.0129	0.0115
300	0.03859	0.00326	0.0117	
330	0.03951	0.00234	0.0110	

Tabelle VIII.

(Mittel aus 2 Versuchen.)

Stromstärke: 1.2 Amp. Temp. 35° C. — Anfangskonz. der Lösung 0.1540 n. — $a = 0.04622$ Mol. in 300 ccm

t	x	$a - x$	k	
15	0.00436	0.04186	0.0066	
30	0.01050	0.03572	0.0106	Mittel: 0.0111
45	0.01584	0.03038	0.0108	
60	0.02117	0.02505	0.0129	
75	0.02554	0.02068	0.0128	
90	0.02885	0.01737	0.0116	

Tabelle IX.

(Mittel aus 2 Versuchen.)

Stromstärke: 2 Amp. Temp. 35° C. — Anfangskonz. der Lösung 0.1395 n. — $a = 0.04185$ Mol. in 300 ccm

t	x	$a - x$	k	
15	0.00711	0.03474	0.0124	Mittel: 0.0117
30	0.01244	0.02941	0.0111	
45	0.01681	0.02504	0.0107	
60	0.02036	0.02149	0.0102	
75	0.02359	0.01826	0.0109	
90	0.02650	0.01535	0.0115	
100	0.02876	0.01309	0.0106	

Fig. 6.

Unter denselben Versuchsbedingungen wie bei obigen Versuchen sind zwei Messungen der anodischen Spannung ausgeführt worden. Dabei wurden zuerst versucht, die Ausschläge des Galvanometers bei Abbrechen des Stromes und so die Polarisation zu messen. Dieses Verfahren zeigte sich aber als nicht anwendbar, weil wegen der rapid sinkenden Polarisation keine konstanten Ausschläge zu erhalten waren. Deswegen mufsten die Polarisationsmessungen während des Stromdurchganges gemacht werden.

Dieses hatte aber zur Folge, dafs nicht nur die Kette $<{COOH \atop COOH} \mid O \mid Pt$, sondern auch ein Teil der Klemmenspannung $iw = e$ mitgemessen wurde. Da dieser konstant ist und es bei vorliegenden Versuchen sich nur darum handelt, die Änderungen des Potentials zu bestimmen, so war diese Methode vollständig genügend.

Mittels der Hilfselektrode: Hg | HgCl | KCl, wurde also die Kette:

$$Hg \mid HgCl \mid KCl \left| <{COOH \atop COOH} \right| O \mid Pt$$

samt dem iw gemessen. Um zu vermeiden, dafs die Flüssigkeit der Hilfselektrode sich mit der Oxalsäurelösung vermische, wurde ein Gefäfs mit Schwefelsäure und Oxalsäure gefüllt, dazwischen gestellt. Infolge dieser Anordnung war es aber nicht zu vermeiden, dafs sich eine Konzentrationskette bildete, weil im Elektrolysiergefäfs der Gehalt an Oxalsäure sich immer änderte, während im Zwischengefäfs die Konzentration konstant blieb. Um die Einwirkung jenes Unterschiedes zu verkleinern, wurde der Gehalt an Oxalsäure im Zwischengefäfs so gewählt, dafs man ein Mittel der Anfangs- und Endkonzentration der zu elektrolysierenden Lösung nahm. Die Gefäfse waren miteinander durch einen Heber verbunden, welcher mit Membranen von Pergamentpapier versehen war. Da die elektromotorische Kraft der Hilfselektrode bekannt war und die Flüssigkeitskette $KCl \left| <{COOH \atop COOH} \right.$ samt der oben besprochenen Konzentrationskette ihrer minimen Gröfse wegen nicht ins Gewicht fallen, so stellt sich die Differenz der gemessenen E.M.K. und der E.M.K. der Hilfselektrode als die Summe aus Anodenpotential und iw dar. (Tab. X.)

Diese Messungen haben keinen Anspruch, absolute Werte geben zu können, weil der Widerstand der Kette und damit das iw während der verschiedenen Versuche dadurch geändert wurde, dafs der Platz des Hebers im Elektrolysiergefäfs nicht immer derselbe war.

Mit diesen Untersuchungen sollten auch nur die Änderungen des Potentials konstatiert werden, welche beweisen, dafs bei einer bestimmten Konzentration von Oxalsäure die elektromotorische Kraft sehr stark ansteigt.

In Fig. 7 sind sowohl die zersetzten Mengen x, als auch die Potentiale V als Funktionen von t aufgetragen. Da die entsprechenden Messungen unter ganz gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, so mufste nach Verlauf von gleichen Zeiten dieselben Konzentrationen im Elektrolysiergefäfse erreicht werden. Es zeigt sich nun, dafs für dieselbe Werte von t an den Funktionskurven von x und V eine Abbiegung auftritt. Die beiden Versuche, welche in Fig. 7 dargestellt sind, zeigen sehr schön, dafs gerade dann ein starkes Steigen der Anodenpotentiale eintritt, wenn die Reaktion dem monomolekularen Gesetze zu folgen beginnt. Dieses tritt also auf im Zusammenhange mit den Zersetzungspunkten an der Anode. Welche Zersetzungspunkte hierbei beteiligt waren, konnte nicht direkt ermittelt werden.

Tabelle X.

t	Versuch Tab. IV Volt	Versuch Tab. VI Volt	t	Versuch Tab. IV Volt	Versuch Tab. VI Volt
5	1.440	1.458	125	2.310	1.740
10	1.440	1.466	120	2.315	1.770
15	1.445	1.472	135	2.320	1.775
20	1.445	1.480	140	2.334	2.004
25	1.451	1.483	145	2.334	2.052
30	1.445	1.490	150	2.342	2.077
35	1.469	1.498	155	2.342	2.093
40	1.469	1.503	160	2.350	2.120
45	1.483	1.521	165	2.350	2.136
50	1.499	1.538	170	2.350	2.155
55	1.516	1.538	175	2.350	2.164
60	1.582	1.538	180	2.350	2.186
65	1.800	1.538	185	2.350	2.200
70	1.926	1.547	190	—	2.200
75	2.070	1.554	195	—	2.206
80	2.158	1.578	200	—	2.206
85	2.176	1.580	205	—	2.206
90	2.203	1.590	210	—	2.206
95	2.214	1.607	215	—	5.243
100	2.240	1.614	220	—	2.243
105	2.254	1.616	225	—	2.243
110	2.283	1.648	230	—	2.246
115	2.291	1.668	235	—	2.255
120	2.305	1.703	240	—	2.264

Aus den Untersuchungen von dem Einflusse der Stromdichte ergiebt sich:

1. Bei niedriger Stromdichte nähert sich der geradlinige Teil der Kurve FARADAY's Gesetz, sodafs bei einer Stromstärke von beispielsweise 0.5 Amp. die Zersetzung vollständig nach dem FARADAY'schen Gesetz erfolgt.

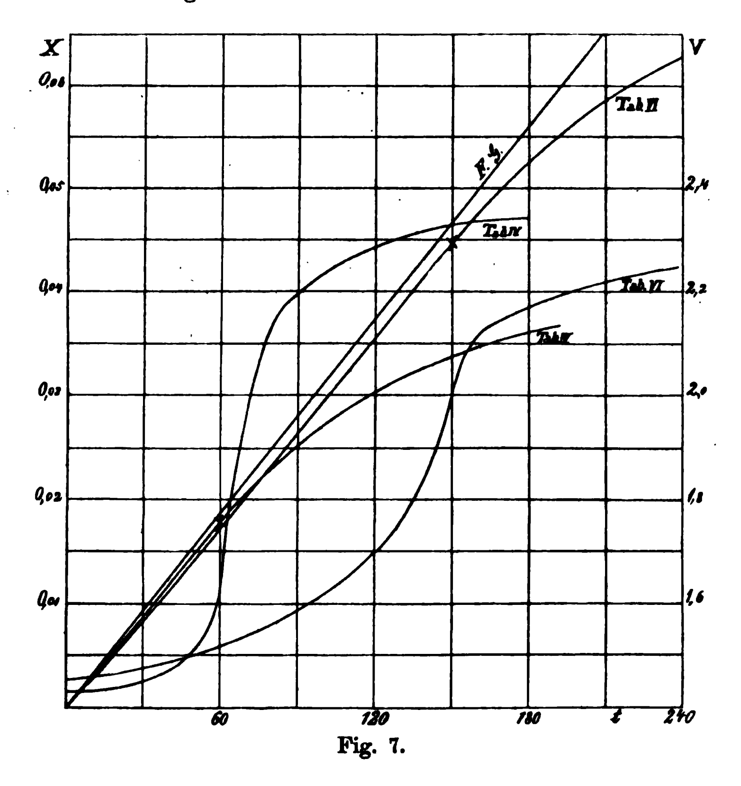


Fig. 7.

2. Nach einer gewissen Zeit verläuft die Reaktion nicht nur monomolekular, sondern die Geschwindigkeitskonstante ist bei verschiedenen Stromdichten immer gleich grofs.[1]

3. Der Übergang von dem geradlinigen Teile der Kurve in das monomolekulare Gesetz tritt bei niedrigerer Stromstärke später ein.

Bei allen vorliegenden Beobachtungen tritt das monomolekulare Gesetz aufserordentlich scharf und fast plötzlich auf, sodafs es sich beinahe unmittelbar aus dem geradlinigen Teil der Kurve herausentwickelt,

[1] Bei der von SIEGRIST untersuchten Kupferabscheidung steigt die Geschwindigkeitskonstante ungefähr prop. der Stromdichte.

auch wenn dieser mit dem FARADAY'schen Gesetz zusammenfällt. Eine Übergangserscheinung ist innerhalb der Beobachtungen nicht deutlich zu bemerken, und es scheint dieses Verhalten im Gegensatz zu den Erscheinungen bei den primären Reaktionen zu stehen, wie sie von SIEGRIST[1] beobachtet wurden. Hiernach verhält sich der Verlauf der Elektrolyse der Oxalsäure so, als wenn die gefundenen Kurven keinem einheitlichen Gesetze unterworfen wären, sondern als würden sie zwei verschiedenen Gleichungen

$$\frac{dx}{dt} = k'J \text{ und } \frac{dx}{dt} = k\,(a-x)$$

gehorchen. In Bezug auf die erste Gleichung ist jedoch zu bemerken, daſs sie nur annähernd gilt, weil ja das k' mit der Stromstärke sich ein ganz klein wenig ändert. (Fig. 6.) Ferner wird das auch durch die scharfe Steigung des Potentials im Übergangspunkt von dem geradlinigen Teile der Kurve in das monomolekulare Gesetz bestätigt, daſs hier zwei verschiedene Versuchsbedingungen vorhanden sein müssen, welche durch die beiden Gleichungen ihren Ausdruck finden.

Wenn nun die zwei Gleichungen

$$\frac{dx}{dt} = k'J \text{ und } \frac{dx}{dt} = k\,(a-x)$$

gelten, so muſs im Übergangspunkte $k'J = k\,(a-x)$ da sein. Daraus ergiebt sich $\frac{J}{a-x} = \frac{k}{k'} = K$, oder daſs in diesem Punkte die Stromstärke dividiert durch die Konzentration eine konstante Zahl ist. **Dies aber ist die Gleichung von F. Haber**, welche dieser bei der Reduktion von Nitrobenzol geprüft hat. Aus dieser Gleichung ergiebt sich auch, daſs bei niedriger Stromstärke der Übergangspunkt später eintreten muſs, d. h. erst dann, wenn eine niedrigere Konzentration erreicht ist.

Da $\frac{J}{a-x} = K$ ist, so muſs ein kleineres J auch ein kleineres $(a-x)$ erfordern.

Die Gleichung wurde experimentell geprüft, und zwar hat man, trotz der kleinen Änderung von k', ziemlich konstante Werte bekommen, wie Tab. XI zeigt.

---

[1] Seite 1.

Tabelle XI.

J	$a - x$	K
0.5	0.46	1.2
1 0	0.89	1.1
1.2	1.19	1.0

Dafs die Elektrolyse von Oxalsäure mit platinierter Elektrode ein rein chemischer Vorgang ist, dafür spricht folgende Überlegung.

Es hat sich bei den Vorversuchen gezeigt, dafs die Zersetzung bei blanken Elektroden ganz unbedeutend ist, dagegen aber dafs durch eine Platinierung der Elektrode die Ausbeute viel gröfser wird. Wäre die Reaktion von primärer Art, so würde diese Platinierung ohne Bedeutung sein, indem man sich kaum vorstellen kann, dafs mit einer gleichen Strommenge z. B. mehr Kupfer auf einer platinierten, wie auf einer blanken Elektrode ausgeschieden würde; ebenso wenig kann man sich denken, dafs die primäre Zersetzung von der Platinierung abhängig sein könnte. Da nun von dem Platinmoor die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend vergröfsert wird, so mufs dem ein sekundärer Vorgang zu Grunde liegen, der darin besteht, dafs Sauerstoff bei Gegenwart von dem kathalytisch einwirkenden Platinmoor auf Oxalsäure rein chemisch einwirkt.

Denkt man sich die Reaktion in chemischer Weise ausgedrückt, so könnte man sich vorstellen, dafs Sauerstoff, irgendwie chemisch dargestellt von einem platinierten Platinblech ausströmen würde und auf die Oxalsäure einwirken könne. Die Zersetzung wäre dann nur abhängig von der Oberfläche des Platinmoors, vorausgesetzt, dafs dieses mit Sauerstoff gesättigt wäre, denn würde man mehr oder weniger zuführen, so würde auch nur ein konstanter Teil reagieren, und das übrige entweichen. Die zersetzten Mengen und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante müssen also immer dieselbe sein. Nun ist aber das oben beschriebene nichts anderes als bei der Elektrolyse die Erhöhung der Stromdichte, welche wie die Versuche gezeigt haben, keine Änderung der Konstante hervorruft. Also ist aus diesen Gründen auch anzunehmen, dafs die Zersetzung von Oxalsäure elektrochemisch ausgeführt ein ähnlicher Vorgang sei und nur darin besteht, dafs elektrolytisch entwickelter Sauerstoff auf Oxalsäure rein chemisch einwirkt.

Man darf sich also die Reaktion nicht als eine nach dem Schema

$$<\begin{matrix}COO''\\COO\end{matrix}\left|\begin{matrix}H^{\cdot\cdot}\\H\end{matrix}\right. \rightarrow 2CO_2 + H_2.$$

verlaufende elektrolytische Zersetzung vorstellen, sondern mufs ihr die chemische Gleichung:

$$n<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + n\,O = 2n\,CO_2 + n\,H_2O$$

zu Grunde legen. Da diese Reaktion sich als monomolekular ergeben hat, so folgt, dafs $n = 1$ ist, und dafs der Sauerstoff sich dabei atomistisch bethätigt.

Es wäre naheliegend die kleinen Abweichungen vom FARADAY'schen Gesetz auf eine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd oder Überschwefelsäure zurückzuführen. Durch eine qualitative Prüfung mit Eisensulfat, Jodkalium und Stärkekleister liefs sich jedoch kein Wasserstoffsuperoxyd oder Überschwefelsäure nachweisen.

Die Erklärung mufs deshalb anders gefafst werden. Es wurde früher gefunden, dafs das Potential bis zum Knickpunkt ganz allmählich ansteigt. Die Ursache ist im teilweisen Entweichen des Sauerstoffs zu suchen. Wir können annehmen, dafs durch Verarmungen der Lösung in unmittelbarer Nähe der Elektrode der nach dem FARADAY'schen Gesetz entwickelte Sauerstoff nicht vollständig zur Oxydation verwendet werden kann und deshalb teilweise entweichen mufs.

Solche Verarmungen sind darauf zurückzuführen, dafs die Geschwindigkeit des Rührers nicht genügend stark gewesen ist, um eine überall gleichmäfsige Konzentration im Gefäfse zu erzielen. Diese Annahme wird auch dadurch bestätigt, dafs bei höherer Temperatur, wo die Diffusionsgeschwindigkeit gröfser ist, die Abweichung von FARADAY's Gesetz ganz unbedeutend wird, wie die Tabelle XIV zeigt. Bei niedriger Stromdichte wird auch die Abweichung kleiner, weil hier die Konzentrationsverminderung an Oxalsäure in der Nähe der Elektrode nicht den Punkt erreicht hat, dafs Sauerstoff entweichen mufste. Bei kleinerer Anfangskonzentration kommt man FARADAY's Gesetz näher, trotzdem nach dem Diffusionsgesetzen das umgekehrte zu erwarten wäre, weil die Diffussionsgeschwindigkeit und dabei der Konzentrationsausgleich an der Elektrode bei konzentrierteren Lösungen gröfser sein sollte. Dies könnte aber so aufgefafst werden, dafs durch die Überführung eine Entmischung von Schwefelsäure und Oxalsäure an der Elektrode eintritt, welche

mit einer Schichtenbildung verbunden ist. Nun kann man sich z. B. bei dem bekannten Experiment von NERNST[1] bezüglich der absoluten Wanderungsgeschwindigkeit von MnO_4-Jonen leicht überzeugen, dafs die Grenzschicht, in welcher sich die beiden Lösungen berühren, und in der die Wanderung vor sich geht, um so schärfer ausgebildet bleibt, je konzentrierter die Permanganatlösung ist. Einen solchen Vorgang kann man auch bei der Schichtenbildung zwischen Schwefelsäure und Oxalsäure annehmen, und dabei würde es kein Widerspruch sein, dafs bei niederer Konzentration, wenn auch hier die Diffusionsgeschwindigkeit kleiner ist, das FARADAY'sche Gesetz an der Elektrode für die Oxalsäurezersetzung dennoch eher erfüllt ist als bei höheren Konzentrationen, weil im letzteren Falle die Diffusionskraft gröfser ist, aber vermöge der Ausbildung einer deutlicheren Schicht die Entweichung ebenfalls gesteigert ist. Hierdurch würde der Einflufs der Diffusionskraft wieder kompensiert und resp. durch die Schichtenbildung völlig aufgehoben, wodurch dennoch die Verarmung der Elektrolyte bei konzentrierten Lösungen gröfser sein kann als bei verdünnten.

e) Variation der Temperatur.

Bei den folgenden Versuchen wurde bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen die Temperatur in Intervallen von je 10° C. variiert.

Die Versuche bei 15° und 25° C. wurden so ausgeführt, dafs eine Abkühlungsvorrichtung getroffen wurde, die in einigen Windungen von Glasröhren, durch welche kaltes Wasser strömte, bestand. Dadurch war es möglich den Thermeostat auf einer niedrigeren Temperatur als die der Umgebung konstant zu halten. Bei 55° hat eine konstant brennende zweite Flamme neben der regulierenden unter dem Thermeostat gestanden.

Die Versuche sind in den Tabellen XII—XIV mit zugehörender Kurvenzeichnung Fig. 8 mitgeteilt.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs die Abweichungen vom FARADAY'schen Gesetz im geradlinigen Teil der Kurve mit steigender Temperatur kleiner werden, dafs ferner das monomolekulare Gesetz später, d. h. bei niedrigerer Konzentration eintritt, weil das k in der

---

[1] NERNST, *Zeitschr. Elektrochem.* **3**, 308.

Tabelle XII.

(Mittel aus 2 Versuchen.)

Stromstärke: 1 Amp. Temp. 15° C. — Anfangskonz. der Lösung 0.1013 n. — a = 0.03038 Mol. in 300 ccm

t	x	$a-x$	k	
15	0.00194	0.02844	0.0044	
30	0.00404	0.02634	0.0049	Mittel:
45	0.00598	0.02440	0.0051	0.0048
60	0.00760	0.02278	0.0047	

Tabelle XIII.

(Mittel aus 2 Versuchen.)

Stromstärke: 1 Amp. Temp. 25° C. — Anfangskonz. der Lösung 0.1013 n. — a = 0.03038 Mol. in 300 ccm

t	x	$a-x$	k	
15	0.00355	0.02683	0.0083	
30	0.00662	0.02376	0.0081	Mittel:
45	0.00937	0.02101	0.0082	0.0082
60	0.01180	0.01858	0.0082	

Tabelle XIV.

(Mittel aus 2 Versuchen.)

Stromstärke: 1 Amp. Temp. 45° C. — Anfangskonz. der Lösung 0.1007 n. — a = 0.03022 Mol. in 300 ccm

t	x	$a-x$	k	
15	0.00469	0.02553	0.0112	
30	0.00905	0.02117	0.0125	
45	0.01341	0.01681	0.0153	
60	0.01681	0.01341	0.0151	Mittel:
75	0.01955	0.01067	0.0153	0.0154
90	0.02182	0.00840	0.0158	

Tabelle XV.

(Mittel aus 2 Versuchen.)

Stromstärke: 1 Amp. **Temp. 55° C.** — **Anfangskonz. der Lösung 0.1007 n.** — **a = 0.03022 Mol. in 300 ccm**

t	x	$a - x$	k	
45	0.01342	0.01680	—	
60	0.01761	0.01261	0.0192	
75	0.02069	0.00953	0.0186	Mittel:
90	0.02295	0.00727	0.0180	0.0187
105	0.02473	0.00549	0.0187	
120	0.02610	0.00412	0.0192	

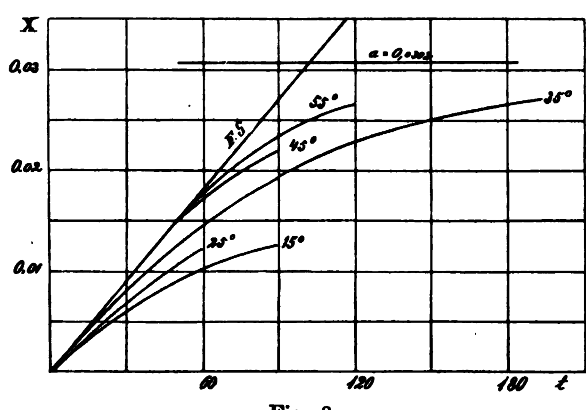


Fig. 8.

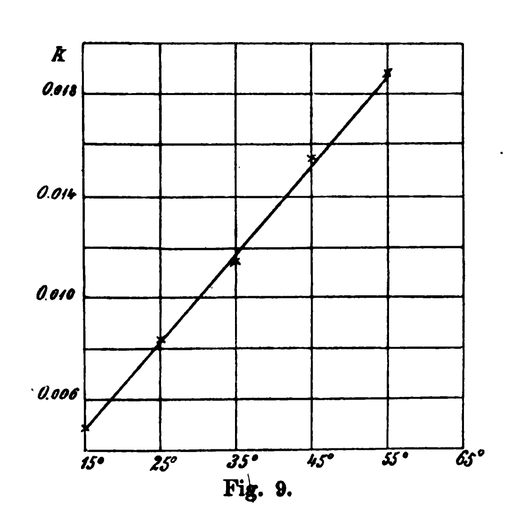


Fig. 9.

Gleichung: $\frac{J}{a-x} = \frac{k}{k'}$ größser geworden ist. k' und J sind konstant, also wird die Konzentration kleiner und der Knickpunkt wird höher liegen. Weiter ergiebt sich, dafs die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante innerhalb dem untersuchten Intervall (von 15—55°) wie bei der Arbeit von SIEGRIST ungefähr proportinal mit der Temperatur ansteigt. (Fig. 9.)

Die Resultate.

Die Resultate vorliegender Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Bei der Elektrolyse von Oxalsäure in Schwefelsäurelösung mit blanken Platinelektroden erfährt die Oxalsäure nur in sehr geringen, kaum wahrnehmenden Mengen eine Elektrolyse.

2. Durch Anwendung platinierter Anoden wird die Oxalsäure zersetzt; hieraus hauptsächlich läfst sich der Schlufs ziehen, dafs die Reaktion ein sekundärer Vorgang ist, d. h. dafs die Oxalsäurezersetzung eine rein chemische Wirkung des elektrolytisch entwickelten Sauerstoffes ist.

3. Die Reaktion kann je nach der Konzentration nach zwei Gesetzen erfolgen. Ist der Gehalt an Oxalsäure grofs, so geschieht die Zersetzung annähernd nach FARADAY's Gesetz oder unter gewissen günstigen Bedingungen, nämlich bei niedrigerer Stromdichte und höherer Temperatur vollständig nach demselben. Hat aber die Lösung eine gewisse Verdünnung erreicht, so erfolgt die Elektrolyse nach dem monomolekularen Gesetze

$$\frac{dx}{at} = k\ (a - x).$$

Zwischen diesen beiden Grenzen findet ein ziemlich scharfer Übergangspunkt statt.

4. Der Übergangspunkt ist von der Stromdichte abhängig in der Weise, dafs bei weniger Stromdichte das monomolekulare Gesetz später eintritt.

5. Da die Reaktion monomolekular ist, kann der Sauerstoff nicht als Molekül O_2, sondern mufs als Atom O reagieren. Die Reaktion folgt also dem Schema

$$<^{COOH}_{COOH} + O \longrightarrow 2CO_2 + H_2O.$$

6. Die Konstante k ist von der Stromdichte unabhängig. Aus diesem Umstande läfst sich auch der Schlufs ziehen, dafs die Reaktion sekundärer und chemischer Natur ist.

7. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ändert sich innerhalb der Grenzen von 15—55° C. ungefähr proportional der Temperatur.

